

### Abstract for FR 2 401 941

ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1979-18012B [10] WPIX

TI Polyvinyl butyral prepn. from PVA and butyraldehyde - using inexpensive  
emulsifiers, for laminated glass prodn..

DC A14 A94 L01 P73

IN DAUVERGNE, P

PA (COMP) SAINT-GOBAIN IND SA

CYC 8

PI BE 870091 A 19790228 (197910)\*

NL 7808904 A 19790302 (197911)

DE 2838025 A 19790315 (197912)

DK 7803835 A 19790326 (197916)

GB 2007677 A 19790523 (197921)

JP 54047795 A 19790414 (197921)

FR 2401941 A 19790404 (197923) <--

GB 2007677 B 19820310 (198210)

IT 1109052 B 19851216 (198717)

JP 63037122 B 19880722 (198833)

DE 2838025 C 19920910 (199237) 10

ADT DE 2838025 C DE 1978-2838025 19780831

PRAI FR 1977-26495 19770831

AB DE 2838025 C UPAB: 19930901

Polyvinyl butyral is prepd. by reacting polyvinyl alcohol (PVA) in aq. soln. with butyraldehyde with an acid catalyst. The polyvinyl alcohol soln. contains 8-15 wt. % of PVA with mol. wt. 32000-106000 and an acetate content of less than 5%. The catalyst is an HCl soln. with a density of 1.18. It comprises at least 2.5 wt. % of the PVA and contains an emulsifier. The catalyst PVA soln. is mixed and stirred at 5-12 deg. C while sufficient butyraldehyde to react with 75-88% of the PVA is added gradually over the course of 1 hour. The polyvinyl butyral separates 10-90 minutes after the addn. of butyraldehyde began, and the mixt. is stirred at 8-15 deg. C for at least 30 minutes. The temp. is then raised to 60-80 deg. C for 1.5-4 hours, base is added to adjust the pH to 9-11 while maintaining the temp. for at least 15 minutes. Pptd. polyvinyl butyral is then sepd. from the mixt..

Pref. emulsifier is dodecylbenzene sulphonate.

USE - For prodn. of bound glass with a polyvinyl butyral intermediate layer (claimed). The process is relatively cheap.

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 77 26495**

(54) Procédé de fabrication de polyvinyl butyral et polyvinyl butyral obtenu par ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 F 16/00; B 32 B 17/10; C 03 C 17/32;  
C 08 F 8/28.

(22) Date de dépôt ..... 31 août 1977, à 15 h 57 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 13 du 30-3-1979.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SAINT-GOBAIN INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Philippe Dauvergne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brôt, 83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

L'invention concerne la fabrication du polyvinyl butyral. Elle a plus précisément pour objet un procédé de préparation de ce composé permettant de contrôler à volonté les diverses propriétés qui présentent de l'importance dans l'application du polyvinyl butyral à la réalisation de verre feuilleté.

On sait, en effet, que le polyvinyl butyral est fréquemment utilisé comme intercalaire pour des verres stratifiés de sécurité servant, par exemple, à la fabrication de pare-brise d'automobile.

Le polyvinyl butyral est généralement obtenu par une réaction de condensation entre l'aldéhyde butyrique et de l'alcool polyvinyle, ce dernier pouvant être lui-même préparé par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle. En faisant varier les conditions de mise en oeuvre de la réaction, les proportions des composés de départ et le poids moléculaire de l'alcool polyvinyle utilisé, ainsi qu'en incorporant divers adjuvants et plastifiants, il est possible de faire varier dans une très large mesure les propriétés du produit final. On a ainsi proposé de très nombreuses variantes de mise en oeuvre des procédés usuels de préparation de polyvinyl butyral, en vue de modifier, en fonction des applications ultérieures de celui-ci, telle ou telle de ses propriétés physico-chimiques.

Pour l'application à la réalisation de verre feuilleté comprenant au moins une feuille de polyvinyl butyral, la Demanderesse a retenu les propriétés suivantes, qui sont importantes pour cette application (les tests classiques utilisés pour les apprécier seront décrits ci-après dans la suite de la présente description) :

- le fluage en compression de la feuille de polyvinyl butyral ;
- la résistance au choc d'un verre feuilleté comprenant une telle feuille de polyvinyl butyral comme intercalaire (test de la chute de bille) ;
- la force d'adhérence du polyvinyl butyral aux feuilles de verre de ce verre feuilleté (Pummel test) ;
- la transparence de ce verre feuilleté (détermination du trouble ou "turbidité" de ce feuilleté) ;

- la résistance à l'humidité de ce verre feuilleté.

Certains procédés connus de synthèse du polyvinyl butyral permettent de contrôler l'une ou l'autre des quatre premières propriétés de cette liste, mais il n'existe pas, à la connaissance de la Demanderesse, de procédé permettant d'agir simultanément sur plusieurs de ces propriétés et/ou sur la modification de la résistance à l'humidité.

En outre, les plastifiants connus utilisés dans les procédés usuels sont généralement des produits coûteux, dont l'emploi majore notablement le prix de revient du verre feuilleté obtenu à partir du polyvinyl butyral ainsi préparé.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients de la technique connue en proposant un procédé de préparation du polyvinyl butyral qui permette d'agir à volonté sur une, plusieurs ou la totalité des propriétés énumérées ci-dessus, et qui se prête en outre à l'emploi de plastifiants beaucoup moins coûteux que ceux de la technique usuelle.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de préparation de polyvinyl butyral par réaction d'alcool polyvinylique en solution aqueuse et d'aldéhyde butyrique, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse comprend entre 8 et 15 % en poids d'alcool polyvinylique, en ce qu'on y incorpore un catalyseur acide et un émulsifiant, en ce que l'on introduit dans le mélange ainsi obtenu, maintenu entre 5 et 12°C et sous agitation, de l'aldéhyde butyrique en quantité suffisante pour réagir avec 75 à 88 % de l'alcool polyvinylique du mélange, en ce que l'introduction de l'aldéhyde butyrique s'effectue progressivement pendant une durée telle que le polyvinyl butyral précipite entre 10 et 90 minutes après le début de cette introduction, en ce que le mélange résultant est maintenu sous agitation pendant une durée supérieure à 30 minutes à une température de 8 à 15°C, en ce que la température du mélange est ensuite élevée jusqu'à une valeur maintenue entre 60 et 80°C en un laps de temps compris entre une heure et demie et 4 heures, en ce que, lorsque ladite valeur de température est atteinte, on incorpore une base dans le mélange jusqu'à obtention d'un pH compris entre 9 et 11, en ce que la température est maintenue ensuite à ladite valeur pendant une durée supérieure à un quart d'heure, et en ce que le polyvinyl butyral précipité est ensuite

séparé du mélange.

Le polyvinyl butyral ainsi préparé - que l'on appellera ci-après p.v.b. en abrégé - constitue un autre objet de l'invention.

- 5 Dans la pratique, l'alcool polyvinylique de départ aura avantageusement un taux d'acétate inférieur à 5 %.

On utilise de préférence comme catalyseur acide de l'acide chlorhydrique, car il est relativement peu coûteux. L'acide est utilisé sous forme de solution HCl de densité 1,18. La quantité  
10 de cette solution utilisée sera comprise entre 2,5 et 10 % du poids de l'alcool polyvinylique. La Demanderesse a constaté, en effet, qu'au-dessous de 2,5 % en poids, le précipité de p.v.b. a tendance à prendre en bloc, ce qui complique les opérations de séparation et de lavage de ce composé. Au-delà de 10 % en poids,  
15 on est conduit à une précipitation rapide du p.v.b., avec un risque de prise en masse de celui-ci pendant la précipitation. En outre, le prix de revient du p.v.b. croît notablement lorsque l'on utilise des quantités trop importantes d'acide chlorhydrique.

- 20 Comme émulsifiant, on peut utiliser avantageusement du dodécylbenzène sulfonate, qui, de façon connue, conduit à un p.v.b. présentant une turbidité acceptable. La quantité de dodécylbenzène sulfonate représentera, de préférence, entre 0,15 et 0,40 % du poids de l'alcool polyvinylique. En effet, au-dessous  
25 de 0,15 % en poids, il se forme dans le réacteur, au moment du chauffage, des amas de p.v.b., qui apparaissent d'ailleurs dès la fin de la précipitation en l'absence d'émulsifiant. Lorsque l'on utilise plus de 0,40 % en poids de dodécylbenzène sulfonate, rapporté au poids d'alcool polyvinylique, le dodécylbenzène sulfonate tend à ne pas être éliminé lorsqu'on lave le p.v.b.  
30 obtenu, avec pour effet une mauvaise turbidité de ce composé.

On utilise une quantité d'aldéhyde butyrique suffisante pour réagir seulement avec 75 à 88 % du poids de l'alcool polyvinylique présent dans le mélange, afin d'obtenir un p.v.b. présent  
35 tant de bonnes qualités de fluage.

L'aldéhyde butyrique est introduit progressivement dans la solution d'alcool polyvinylique, préalablement amenée à une température comprise entre 5 et 12°C. La durée d'introduction est comprise de préférence entre 15 et 60 minutes et elle  
5 sera de préférence de l'ordre de 30 minutes. On constate, en effet, que la vitesse de précipitation du p.v.b. dépend du rythme d'introduction de l'aldéhyde butyrique et qu'au-dessous d'une durée d'introduction de 15 minutes, la vitesse de précipitation du p.v.b. est trop élevée, avec pour effet un risque de prise  
10 en masse de celui-ci. Au-delà de 30 minutes, la vitesse de précipitation est trop lente, avec pour résultat la formation de billes de p.v.b. qui sont difficiles à laver. La durée de 30 minutes est préférée, car elle correspond à l'obtention d'une poudre de p.v.b. de bel aspect, dont la granulométrie se prête  
15 particulièrement bien aux traitements ultérieurs.

La réaction de condensation qui conduit au p.v.b. est exothermique et la température du mélange réactionnel s'élève donc jusqu'à une valeur comprise entre 8 et 15°C, lorsqu'on y introduit l'aldéhyde butyrique. Le rythme d'introduction de  
20 l'aldéhyde butyrique doit être tel que, en fonction des conditions réactionnelles et de la durée d'introduction de l'aldéhyde butyrique, le p.v.b. finisse de précipiter entre environ 10 et 90 minutes après le début d'introduction de l'aldéhyde.

Après précipitation, il est préférable de laisser le mélange sous agitation pendant une durée supérieure à 30 minutes,  
25 à la température de 8 à 15°C à laquelle il était pendant la réaction.

On chauffe alors le mélange progressivement de manière à élever sa température jusqu'à 60 à 80°C, de préférence 70°C.  
30 L'élévation de température s'effectue entre 1,5 heure et 4 heures, de préférence en 2,5 heures, ce qui correspond à une élévation de température de 22°C par heure. Si la température finale est inférieure à 60°C, le p.v.b. obtenu conduit à des vitrages feuilletés diffusants. Il en est de même pour des  
35 températures supérieures à 80°C et, de plus, on constate la formation de blocs de p.v.b. dans le réacteur. La température finale de 70°C et la montée en température de 22°C par heure sont préférées, car elles conduisent à un p.v.b. de bel aspect,

dont la granulométrie se prête bien aux traitements suivants.

Pour neutraliser à la température ainsi choisie le catalyseur acide et élever le pH du mélange entre 9 et 11, on utilisera avantageusement la soude, qui est moins coûteuse que les autres bases et qui confère néanmoins au p.v.b. obtenu des propriétés mécaniques, notamment une résistance au choc, au moins aussi bonnes que celles obtenues avec d'autres bases telles que la potasse ou la chaux.

Après cette neutralisation, on maintient le mélange à la température choisie comprise entre 60 et 80°C pendant une durée pouvant être comprise entre 0,25 et 4 heures, puis on le ramène à la température ambiante.

On peut alors séparer le p.v.b. précipité par simple filtration, puis on le lave à l'eau déminéralisée, on l'essore et on le sèche. On constate qu'un seul lavage du précipité recueilli conduit à une turbidité élevée du produit fini et qu'il est donc préférable d'effectuer au moins deux lavages et deux filtrations du p.v.b. successivement. Au-delà de trois lavages successifs, la turbidité ne s'améliore que très faiblement.

Les exemples qui seront donnés ci-après illustreront le caractère critique des conditions de mise en oeuvre du procédé qui viennent d'être mentionnées.

Avant de décrire ces exemples de mise en oeuvre de l'invention, on va toutefois commencer par rappeler comment sont conduits les essais classiques mentionnés ci-dessus, qui permettent d'apprécier certaines caractéristiques du p.v.b.

#### Test de fluage en compression

On utilise pour ce test une presse à plateaux chauffants.

Un échantillon de feuille de p.v.b., ayant une épaisseur de 0,76 mm ( $\pm 0,01$  mm) est découpé à l'emporte-pièce sous forme d'un disque de 26 mm de diamètre. Le disque est placé entre deux lames de verre de 60 x 60 mm. L'ensemble est mis entre les plateaux, maintenus à 125°C, de la presse chauffante. Après 5 mn de préchauffage sans appliquer de pression, le composite est soumis pendant 5 mn à une pression de 10 bars. Si D représente (à 0,25 mm près) le diamètre du disque de p.v.b. pressé, le fluage est donné par la formule :

$$F = \frac{D - 26}{26} \times 100$$

On procède en général à deux mesures par échantillon de feuille.

On considère que, pour l'application du p.v.b. à la réalisation d'un verre feuilleté, le fluage en compression doit être au moins égal à 60 %.

#### 5 Pummel test (adhésivité à des feuilles de verre)

Les échantillons de verre feuilleté utilisés dans ce test et les suivants sont préparés comme suit. Une feuille de p.v.b. de 760 microns d'épaisseur est préalablement conditionnée en humidité, placée entre deux feuilles de verre de 30,5 x 30,5 cm, le verre feuilleté étant alors comprimé sous une pression de 10 kg/cm<sup>2</sup> à 138°C pendant 20 minutes. Sur un de ces échantillons, on prélève, pour le Pummel test, une fraction de celui-ci de 150 x 300 mm. Celui-ci est conditionné pendant 8 heures à - 18°C. Cet échantillon est ensuite posé sur un support incliné à 45° et frappé avec un marteau à tête plate de 0,450 kg jusqu'à ce que le verre soit pulvérisé. La surface d'essais est d'environ 100 x 150 mm et les coups de marteau sont répartis sur toute la surface. La quantité de verre restant collé à la feuille de polyvinyl butyral est comparée à une échelle de standards "Pummel" notés de 0 à 10.

L'essai s'effectue sur les deux faces du verre feuilleté et le résultat s'exprime par conséquent par deux valeurs de l'échelle Pummel, déterminées de la manière suivante :

% de surface de la feuille de p.v.b. dont le verre s'est décollé lors de la casse		Valeurs Pummel
25	100	0
	95	1
	90	2
	85	3
30	60	4
	40	5
	20	6
	10	7
	5	8
35	2	9
	0	10

On considère qu'un verre feuilleté ainsi testé est acceptable si les deux valeurs Pummel obtenues sont supérieures à 5.



### Test de la chute de bille (résistance au choc)

Cet essai est effectué avec une bille d'acier d'un poids de 5 livres britanniques (2,270 kg), que l'on fait tomber sur la partie centrale d'un échantillon plan du verre feuilleté, reposant en position horizontale sur un cadre en bois. L'échantillon de verre feuilleté mesure 305 mm x 305 mm et les feuilles de verre ont 3 mm d'épaisseur.

Les échantillons sont à une température de 21°C ( $\pm$  2°C) et l'essai est conduit à des hauteurs croissantes de chute de la bille. On détermine la hauteur approximative, exprimée en pieds, pour laquelle plus de 90 % des échantillons testés résistent au passage de la bille à travers le feuilleté.

Ce test est considéré comme positif lorsque cette hauteur approximative est supérieure ou égale à 17 pieds (5,18 mètres).

### Test de détermination de la turbidité

Le "trouble" (ou "turbidité") d'une feuille transparente est défini comme étant le pourcentage du flux lumineux la traversant qui est dévié d'un angle supérieur à 2,5 degrés.

La mesure de la turbidité s'effectue conformément à la norme NF 54-111 (qui concorde largement avec la méthode A de la norme ASTM D 1003-61).

Pour les applications du p.v.b. à la réalisation du verre feuilleté transparent, on considère comme acceptables des valeurs de la turbidité inférieures ou égales à 0,3 %.

### Test de résistance à l'humidité

Des échantillons de verre feuilleté sont préparés en interposant un intercalaire plastifié de 762 microns entre deux plaques de verre de 30,5 x 30,5 x 0,30 cm. Ces échantillons sont placés dans de l'eau bouillante pendant deux heures et examinés ensuite pour déceler une éventuelle formation de bulles ou d'une bande blanche translucide à la périphérie des échantillons. L'absence de formation de bulles ou de bandes blanches translucides indique que le feuilleté a subi avec succès le test de résistance à l'humidité.

Divers exemples de synthèse du polyvinyl butyral vont maintenant être décrits. Ces exemples n'ont aucun caractère limitatif et visent seulement à illustrer la mise en oeuvre de ce procédé. Dans ces exemples, lorsqu'on parlera de "verre feuilleté", on désignera un verre préparé en interposant un intercalaire plastifié de p.v.b. conditionné en humidité, d'une

épaisseur de 760 microns, entre deux plaques de verre de 30,5 x 30,5 x 0,30 cm, et en comprimant ce composite sous une pression de 10 kg/cm<sup>2</sup>, à 138°C, pendant environ 20 minutes.

#### EXEMPLE 1

5 Dans une solution de 30 kg d'alcool polyvinylique dans 300 l d'eau à une température de 10°C, on mélange 67,5 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium et 2,65 kg d'acide chlorhydrique de densité 1,18. Le mélange étant maintenu à une température de 10°C, on y introduit progressivement et régulièrement, en  
10 30 mn, 17,1 kg d'aldéhyde butyrique.

On constate une élévation de température de quelques degrés.

La solution devient blanchâtre et sa viscosité augmente.

Brusquement, 28 mn après le début d'introduction de l'aldéhyde, on constate l'apparition d'un précipité et une diminution de la vis-  
15 cosité. Le mélange est alors laissé pendant 90 mn à une température de 13°C. On amène ensuite progressivement la température à 70°C, la durée de montée en température étant de 150 mn. Le mélange est alors neutralisé par 1,35 kg de soude. On le maintient à 70°C durant 240 mn. Il est ensuite refroidi et filtré. La poudre  
20 recueillie est lavée deux fois, essorée, puis séchée.

Le verre feuilleté réalisé à partir de cette résine a de bonnes propriétés optiques et mécaniques, ainsi qu'une bonne résistance à l'humidité. Après avoir été soumis au test d'humidité, ce  
25 verre feuilleté ne présente ni coloration blanchâtre, ni trouble en aucun point de la surface de l'échantillon, y compris sur le bord du feuilleté.

Les essais effectués sur la feuille de p.v.b. réalisée à partir de la résine obtenue conduisent aux caractéristiques suivantes :

- 30 - fluage en compression : 76 % ;  
- turbidité : 0,3 ;  
- chute de bille : 20 pieds (6,1 mètres).

#### EXEMPLE 2

35 A une solution de 30 kg d'alcool polyvinylique dans 300 l d'eau, on mélange 135 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium et 2,65 kg d'acide chlorhydrique de densité 1,18. L'essai est poursuivi dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1.

La résine obtenue a des propriétés optiques mauvaises ; la turbidité des feuilletés est de 0,6 et est donc mauvaise.

40 Cet exemple montre l'influence néfaste d'une teneur en

émulsifiant supérieure à 0,40 % du poids de l'alcool polyvinylique.

#### EXEMPLE 3

L'exemple 1 est répété avec 33,75 g. de dodécylbenzène sulfonate de sodium au lieu de 67,5 g. De nombreuses billes se forment dans le réacteur et la résine obtenue a des propriétés médiocres, en particulier de turbidité, ce qui conduit à des feuilletés non transparents et plus ou moins blanchâtres. Cet exemple montre l'influence néfaste d'une teneur en émulsifiant inférieure à 0,15 % du poids de l'alcool polyvinylique.

#### EXEMPLE 4

L'exemple 1 est répété jusqu'à précipitation. Après un maintien à 13°C, la température est amenée à 90°C. De gros blocs se forment dans le réacteur et la feuille de polyvinyl butyral obtenue à partir de la résine recueillie et traitée a un fluage de 58 %. Le feuilleté n'est pas transparent. Cet exemple montre l'influence néfaste d'un chauffage du mélange réactionnel au-delà de 80°C après précipitation du p.v.b.

#### EXEMPLE 5

On mélange 1,5 kg d'acide chlorhydrique de densité 1,18 et 67,5 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium à une solution de 30 kg d'alcool polyvinylique dans 300 l d'eau. Le mélange étant initialement à 10°C, 16,5 kg d'aldéhyde butyrique sont introduits en 30 mn. Après précipitation, le mélange est maintenu à 13°C durant 90 mn. Il est ensuite amené à 70°C et le catalyseur est neutralisé. Après un maintien pendant 240 mn à 70°C, le mélange est refroidi et filtré. Le précipité est alors lavé et filtré trois fois, puis essoré et séché.

La résine ainsi obtenue a une turbidité de 0,3 et le verre feuilleté préparé à partir de ce p.v.b. a une chute de bille de 19 pieds, un Pummel de 9+9 et un fluage de 64 %. Ce feuilleté soumis au test d'humidité ne présente ni coloration blanche, ni aucun trouble en quelque point que ce soit.

#### EXEMPLE 6

Dans un mélange de solution d'alcool polyvinylique d'acide chlorhydrique et de dodécylbenzène sulfonate de sodium, identique à celui de l'exemple 5, mais à la température de 15°C, on introduit 16,5 kg d'aldéhyde butyrique. Après précipitation et après maintien du mélange à basse température, ce dernier est chauffé

avec une vitesse de montée en température de 22°C/h. De gros blocs se forment alors dans le réacteur et la résine obtenue fournit un feuilleté trouble.

Cet exemple montre l'influence néfaste d'une température de départ des matières premières supérieure à 12°C.

#### EXEMPLE 7

L'exemple 5 est répété avec 0,5 kg d'acide chlorhydrique au lieu de 1,5 kg.

La résine obtenue accepte mal le Flexol (marque déposée) utilisé comme plastifiant et la feuille produite exsude.

Cet exemple montre l'influence néfaste d'une teneur en catalyseur inférieure à 2,5 % du poids de l'alcool polyvinylique.

#### EXEMPLE 8

L'exemple 5 est répété dans les mêmes conditions, à l'exception de la température maximum atteinte, qui est de 50°C au lieu de 70°C.

La résine obtenue donne un feuilleté trouble.

Cet exemple montre l'influence néfaste d'une température de réchauffage du mélange réactionnel inférieure à 60°C après précipitation du p.v.b.

#### EXEMPLES 9 et 10

L'exemple 5 est répété jusqu'au premier filtrage du mélange.

La résine recueillie est alors lavée une seule fois, essorée puis séchée (exemple 9). La turbidité du feuilleté est alors de 0,7. Le lavage était donc insuffisant.

Lorsque la résine est lavée et filtrée deux fois (exemple 10), la turbidité est de 0,4.

#### EXEMPLES 11 à 13

Dans une solution à 10°C de 30 kg d'alcool polyvinylique de masse moléculaire 106 000 dans 300 l d'eau, on introduit 0,75 kg d'acide chlorhydrique et 67,5 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium ; 17,1 kg d'aldéhyde butyrique sont alors ajoutés progressivement en 30 mn.

Après précipitation, le mélange est maintenu pendant 30 mn à la température atteinte. Il est ensuite chauffé jusqu'à 65°C et neutralisé par 0,405 kg de soude. Après 30 mn de maintien à 65°C, le mélange est refroidi et filtré. La résine est alors lavée et

filtrée, essorée et séchée.

La feuille obtenue à partir de cette résine a un fluage de 61 %. Un feuilleté incorporant cette résine a une turbidité de 0,2, une chute de bille de 23 pieds et une excellente résistance à l'humidité. Il ne présente aucune altération après avoir été soumis au test d'humidité.

On reprend cet essai avec un mélange de 27,5 kg d'alcool polyvinylique de masse moléculaire 106 000 et 2,6 kg d'alcool polyvinylique de masse moléculaire 32 000 (exemple 12). L'essai est conduit dans les mêmes conditions que pour l'exemple 11. Le fluage de la feuille réalisée à partir du p.v.b. produit est de 68 %.

On reprend cet essai avec un mélange de 24 kg d'alcool polyvinylique de masse moléculaire 106 000 et 6 kg d'alcool polyvinylique de masse moléculaire 32 000 (exemple 13). Le fluage de la feuille réalisée avec le p.v.b. obtenu est de 71 %.

#### EXEMPLES 14 à 25

Ces exemples illustrent l'influence de la durée de la précipitation, qui dépend de la durée d'introduction de l'aldéhyde et aussi de la température des produits de départ et de la concentration en catalyseur acide.

Dans un premier essai (exemple 14), une solution de 39 kg d'alcool polyvinylique dans 390 l d'eau est refroidie à une température de 10°C. On y ajoute 90 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium et 31 d'acide chlorhydrique de densité 1,18. Le mélange étant à une température de 10°C, on y introduit progressivement et régulièrement, en 30 mn, 21 kg d'aldéhyde butyrique.

On observe une durée de précipitation (durée séparant le début d'introduction de l'aldéhyde de la fin de la précipitation) de 28 mn.

Après précipitation, le mélange est gardé sous agitation à la température atteinte durant 1 h 30. Il est ensuite amené à 70°C en 2 h 50 mn et neutralisé par 18 l de soude à 10 % en poids. Après un maintien à 70°C, le mélange est refroidi, filtré et lavé. Après essorage et séchage la résine obtenue fournit un feuilleté dont les propriétés optiques et mécaniques sont bonnes.

Différents plastifiants ont été utilisés avec la résine obtenue ci-dessus et aucune exsudation de la feuille de p.v.b. plastifié ni incompatibilité n'ont été décelées avec l'utilisation du Flexol (di (2 éthyl butyrate) de triéthylène glycol), du

Plastolein 90-83 (mélange d'esters en C6 - C9 d'éthylène glycols) et de l'adipate de n-hexyle, qui sont des plastifiants peu coûteux habituellement non utilisés dans cette technique.

Le verre feuilleté incorporant une telle feuille de p.v.b. 5 supporte parfaitement le test d'humidité, sans être nullement altéré (ni couleur blanche, ni trouble en aucun point de l'échantillon, y compris sur les tranches).

L'exemple 14 est répété (exemples 15 à 25) avec une température de la solution d'alcool polyvinylique de 5° ou 10°C, une 10 quantité d'acide de 1,5l, 3l ou 6 l (soit 4,5 %, 9 % et 18 % du poids de l'alcool polyvinylique), et une durée d'introduction de l'aldéhyde de 10 mn ou 30 mn.

Le tableau suivant rassemble les conditions de ces différents essais et les caractéristiques du p.v.b. ainsi préparé :

Exemples	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Température (°C)	10	10	10	10	10	10	5	5	5	5	5	5
HCl (litre)	3	3	6	6	1,5	1,5	3	3	6	6	1,5	1,5
Durée (mn)	30	10	30	10	30	10	30	10	30	10	30	10
Temps de précipitation (mn)	28	10	18	9	43	25	38	21	27	16	70	41
Présence de grains dans la feuille (1)	0	+	0	+	+	++	+	+	0	+	++	++

(1) - 0 : aucun grain.

- + : quelques grains.

-++ : beaucoup de grains.

On constate donc que, suivant le temps de précipitation, la 15 résine de polyvinylbutyral a des aspects et des qualités variables.

Un produit précipité trop lentement présente de nombreuses billes qui ne se défont pas au lavage et donnent des grains mal plastifiés dans la feuille.

Une résine précipitée lentement donne une feuille moins souple qu'une poudre précipitée rapidement.

La réaction effectuée avec un temps de précipitation d'une demi-heure environ donne une poudre de très bel aspect et ayant 5 de bonnes propriétés.

Une précipitation trop rapide donne un produit non homogène, présentant parfois de gros blocs et pouvant éventuellement fournir un feuilleté trouble. C'est le cas de la plupart des exemples réalisés avec 61 d'acide (18 % relativement au poids d'alcool 10 polyvinylique).

#### EXEMPLES 26 à 34

Ces exemples illustrent l'influence de la température de neutralisation sur le fluage.

L'exemple 1 est répété avec des températures de neutralisa- 15 tion de 70, 80 et 90°C, des durées de maintien à basse température de 1 h 30, 4 h ou 6 h et des durées de maintien à 70°C de 1 h, 2 h ou 4 h.

On mesure le fluage des feuilles préparées à partir du p.v.b. ainsi proposé.

20 Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

Température de Neutralisation	70°C			80°C			90°C		
Exemple	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Durée à basse température	1h30	4h	6h	1h30	4h	6h	1h30	4h	6h
Durée à température de neutralisation	1h	4h	2h	2h	1h	4h	4h	2h	1h
Fluage	126%	73%	77%	58%	73%	65%	58%	44%	50%

On constate que le fluage de la feuille obtenue est faible pour une température de neutralisation de 90°C, alors qu'il a une bonne valeur pour une température de neutralisation de 70°C.

## EXEMPLES 35 à 42

Ces exemples ont pour but de montrer l'influence de la température de neutralisation sur les qualités de la résine et de la feuille.

- 5 L'exemple 1 est répété avec des températures de neutralisation de 55, 60, 65 et 70°C, des durées de maintien à basse température après précipitation comprises entre 30 et 90 mn, des durées de maintien à haute température après neutralisation comprises entre 15 et 120 mn et des quantités d'acide chlorhydrique de densité 1,18 comprises entre 2,5 % et 5 % pondéral par rapport à l'alcool polyvinylique.

10 Dans le tableau suivant sont rassemblées les conditions de ces essais et les résultats obtenus.

Exemple	Température de neutralisation	Quantité HCl	Durée à basse température	Durée après neutralisation	Présence de grains dans la feuille
35	55°C	3,3%	90mn	30mn	++ (1)
36	60°C	3,3%	30mn	60mn	0 (2)
37	65°C	3,3%	60mn	15mn	0
38	70°C	3,3%	45mn	120mn	0
39	55°C	2,5%	45mn	15mn	++
40	60°C	2,5%	60mn	120mn	+ (3)
41	65°C	2,5%	30mn	30mn	0
42	70°C	2,5%	90mn	60mn	0

(1) ++ : beaucoup de grains.

(2) 0 : aucun grain.

(3) + : quelques grains.

## EXEMPLES 43 à 50

Ces exemples ont pour but de montrer l'influence de la durée de maintien à la température de neutralisation après celle-ci.

L'exemple 1 est répété avec des maintiens en température,



après neutralisation, de 15, 30, 60 et 120 mn, la quantité d'acide chlorhydrique de densité 1,18 étant comprise entre 2,5 % et 5 % pondéral par rapport à l'alcool polyvinylique, la durée à basse température après précipitation étant comprise entre 30 et 90 mn et la température de neutralisation étant comprise entre 60° et 70°C.

Le tableau suivant résume les conditions et les résultats de ces essais.

Exemple	Durée après neutralisation	Quantité HCl	Durée à basse température	Température de neutralisation	Test de chute de bille	Test Pummel
43	120 mn	3,3%	45mn	70°C	17 pieds	9+9
44	120 mn	2,5%	60mn	60°C	29 pieds	9+9
45	60 mn	3,3%	30mn	60°C	24 pieds	9+9
46	60 mn	2,5%	90mn	70°C	21 pieds	8+8
47	30 mn	5 %	60mn	70°C	13 pieds	9+9
48	30 mn	2,5%	30mn	65°C	24 pieds	8+9
49	15 mn	5 %	90mn	60°C	13 pieds	8+8
50	15 mn	3,3%	60mn	65°C	13 pieds	9+9

Les feuilles du p.v.b. ainsi réalisées ont un taux d'humidité proche de 0,7. On voit que, plus la durée en température, après neutralisation, est longue, plus on a de probabilité d'avoir un bon test de chute de bille.

10

## EXEMPLE 51

On dissout 30 kg d'alcool polyvinylique dans 300 l d'eau et l'on y ajoute 2,65 kg d'acide chlorhydrique de densité 1,18 et 67,5 g de dodécylbenzène sulfonate de sodium.

Le mélange étant amené à 10°C, 16,5 kg d'aldéhyde butyrique y sont introduits régulièrement en 30 mn.

Après précipitation, le mélange est laissé sous agitation durant 90 mn à la température de 13°C. On amène ensuite cette température à 70°C en 2 h 15.

Après un maintien d'une durée de 2 h à 70°C, le mélange est

neutralisé par 1,35 kg de soude, puis gardé pendant 4 h à 70°C. Il est ensuite refroidi, filtré, lavé, essoré et séché.

La résine obtenue, plastifiée avec le di (2 éthyl butyrate) de triéthylène glycol (Flexol), ou le Plastolein 90-83 (mélange d'esters en C6 - C9 d'éthylène glycols) ou l'adipate de n-hexyle donne une feuille qui n'exsude pas.

Aucune incompatibilité n'est observée avec les trois plastifiants ci-dessus.

#### EXEMPLE 52

L'exemple 14 est répété mais avec 22 kg d'aldéhyde butyrique, contre 21 dans le cas de l'exemple 14.

La résine obtenue a un taux de groupements -OH de 20,6 % (contre 22,3 % pour l'exemple 14). La feuille de p.v.b. réalisée à partir de cette résine a un fluage sous compression de 76 % (contre 67 % pour l'exemple 14).

On voit que l'augmentation de poids d'aldéhyde mélangé à une quantité d'alcool polyvinylique améliore le taux de fluage.

#### EXEMPLE 53

L'exemple 1 est répété avec une quantité d'acide chlorhydrique de densité 1,18 de 0,75 kg, une durée de maintien à basse température de 30 mn, une durée de maintien à haute température après neutralisation de 30 mn et une température de neutralisation de 65°C.

La résine obtenue fournit une feuille ne présentant aucun grain et ayant un fluage de 65 %. Le verre feuilleté réalisé avec cette feuille a une turbidité de 0,3, une chute de bille de 24 pieds et un pummel de 8+9.

## R E V E N D I C A T I O N S

- 1.- Procédé de préparation de polyvinyl butyral par réaction d'alcool polyvinylique en solution aqueuse et d'aldéhyde butyrique, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse comprend entre 8 et 15 % en poids d'alcool polyvinylique, en ce qu'on y incorpore un catalyseur acide et un émulsifiant, en ce que l'on introduit dans le mélange ainsi obtenu, maintenu entre 5 et 12°C et sous agitation, de l'aldéhyde butyrique en quantité suffisante pour réagir avec 75 à 88 % de l'alcool polyvinylique du mélange, en ce que l'introduction de l'aldéhyde butyrique s'effectue progressivement pendant une durée telle que le polyvinyl butyral précipite entre 10 et 90 minutes après le début de cette introduction, en ce que le mélange résultant est maintenu sous agitation pendant une durée supérieure à 30 minutes à une température de 8 à 15°C, en ce que la température du mélange est ensuite élevée jusqu'à une valeur maintenue entre 60 et 80°C en un laps de temps compris entre une heure et demie et 4 heures, en ce que, lorsque ladite valeur de température est atteinte, on incorpore une base dans le mélange jusqu'à obtention d'un pH compris entre 9 et 11, en ce que la température est maintenue ensuite à ladite valeur pendant une durée supérieure à un quart d'heure et en ce que le polyvinyl butyral précipité est ensuite séparé du mélange.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur acide est constitué par de l'acide chlorhydrique.
- 3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide utilisé est sous forme de solution HCl de densité 1,18 et en ce que la quantité de solution utilisée représente au moins 2,5 % du poids de l'alcool polyvinylique.
- 4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'émulsifiant est le dodécylbenzène sulfonate.
- 5.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de dodécylbenzène sulfonate représente de 0,15 à 0,40 % du poids de l'alcool polyvinylique.
- 6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la durée d'introduction de l'aldéhyde butyrique est d'environ 30 minutes.
- 7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la température à laquelle est élevé le mélange réactionnel, après précipitation du polyvinyl butyral et maintien en température de celui-ci, est égale à environ 70°C.

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la durée de la montée en température, après précipitation de polyvinyl butyral et maintien en température de celui-ci, est de l'ordre de 2,5 heures.

5 9.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'après séparation, le polyvinyl butyral est lavé au moins deux fois.

10 10.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool polyvinylique de départ a un taux d'acétate inférieur à 5%.

11.- Le polyvinyl butyral préparé par un procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

15 12.- Verre feuilleté comprenant une couche intercalaire constituée par du polyvinyl butyral préparé par un procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**